

09/856116



4

SCHWEIZERISCHE Eidgenossenschaft
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA

REC'D 16 DEC 1999	
WIPO	PCT

EP99/8530

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

Gli uniti documenti sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Bern, 19. Juli 1999

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti

U. Kohler

de la Proprietate Intellectuală

Patentgesuch Nr. 1998 2299/98

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:

Vernetzungsmittel für carboxylhaltige Polymere in thermisch härtbaren Systemen.

Patentbewerber:

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4057 Basel

Anmeldedatum: 17.11.1998

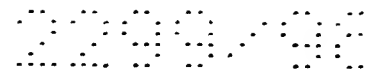
Voraussichtliche Klassen: C08J, C08K



-

-

-



Vernetzungsmittel für carboxylhaltige Polymere in thermisch härtbaren Systemen

Die vorliegende Erfindung betrifft Vernetzungsmittel (Härter) für thermisch härtbare carboxylhaltige Polymere enthaltende Systeme, insbesondere für Systeme, welche carboxylterminierte Polyesterpolymere, carboxylhaltige Acrylatpolymere und/oder carboxylhaltige Methacrylatpolymere enthalten. Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere ein Vernetzungsmittel auf der Basis von Cyclocarbonatgruppen enthaltenden Isocyanuratverbindungen.

Es ist bekannt, Cyclocarbonatgruppen enthaltende Isocyanuratverbindungen als Vernetzungsmittel anstelle der analogen Polyglycidylverbindungen in härtbaren carboxylhaltige Polymere enthaltenden, wie carboxylterminierte Polyester, carboxylhaltige Acrylat- und/oder Methacrylatpolymere enthaltende Zusammensetzungen einzusetzen. Aus der WO 97/24408 sind beispielsweise härtbare Systeme bekannt, die mindestens eine carboxylterminierte Polyesterbindung als Bindemittel, eine Cyclocarbonatgruppen enthaltenden Isocyanuratbindung sowie eine Polyglycidylbindung als Vernetzungsmittel, einen Beschleuniger (Katalysator) sowie an sich übliche weitere Additive enthalten. Die Verwendung einer Cyclocarbonatgruppen enthaltenden Isocyanuratbindung gilt als Alternative zum Einsatz von entsprechenden Polyglycidylverbindungen. Als Folge des Härtungsvorgangs spaltet sich von der Cyclocarbonatgruppe Kohlenstoffdioxid (CO_2) ab, welches entweicht, was bei Schichtdicken von mehr als 20 μm zu Schaumbildung führen kann, insofern die Zusammensetzung nicht einen gewissen Anteil an mindestens einer Glycidylbindung enthält. Die Gegenwart der Glycidylbindung führt zu einer Reduktion der Schaumbildung, so dass Schichtdicken von bis zu 100 μm ohne wesentliche störende Schaumbildung herstellbar sind. Es verbleiben aber die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Vernetzungsmittel gegenüber dem Bindemittel, so dass bei relativ hohen Temperaturen ausgehärtet werden muss. Das hat zur Folge, dass die Aushärtung der Glycidylgruppen relativ schnell voranschreitet und ein Entweichen des Kohlenstoffdioxids ohne Blasenbildung erschwert. Weisen die Cyclocarbonatgruppen enthaltenden Verbindungen einen Schmelzpunkt auf, der über 120°C oder über 130°C liegt, und sind diese Verbindungen zudem im Bindemittel schwer löslich oder unlöslich, so werden durch die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Vernetzungsmittel mit dem Bindemittel, die erwähnten Nachteile noch verstärkt.

2000/00

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die genannten Nachteile weitgehend oder gänzlich überwunden werden, wenn man den für die Vernetzung der Cyclocarbonatgruppen zu verwendenden Katalysator mit einer geeigneten Methode vorgängig separat in die Cyclocarbonatgruppen enthaltende Isocyanuratverbindung einarbeitet und erst anschliessend das derart modifizierte Vernetzungsmittel dem härtbaren System zugibt. Derart wird ein Beginn der Aushärtung des Systems bei vergleichsweise niedriger Temperatur, oft unterhalb des Schmelzpunktes der die Cyclocarbonatgruppen enthaltenden Verbindungen, ermöglicht. Auch wird weniger Katalysator benötigt, was die Kosten reduziert. Das Kohlenstoffdioxid kann bei niedrigerer Temperatur, das heisst bei weniger weit fortgeschrittener Aushärtung entweichen, was die Neigung zum Schäumen erheblich vermindert. Das Entweichen des Kohlenstoffdioxids kann bei niedrigerer Temperatur beginnen und über einen längeren Zeitraum andauern, was wiederum die Herstellung von dickeren Schichten, das heisst Schichtdicken von über 100 μm und gegebenenfalls bis zu 200 μm ohne Schaumbildung ermöglicht.

Die vorliegende Erfindung ist in den Patentansprüchen definiert. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Vernetzungsmittel (Härter) für thermisch härtbare carboxylhaltige Polymere, insbesondere carboxylterminierte Polyester, carboxylhaltige Acrylat- und/oder Methacrylatpolymere, enthaltende Systeme, wobei dieses Vernetzungsmittel mindestens aus einer Cyclocarbonatgruppen enthaltenden Isocyanuratverbindung besteht, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass diese Cyclocarbonatgruppen enthaltende Isocyanuratverbindung mindestens einen Beschleuniger in gelöster oder dispergierter Form enthält, das heisst dieser Beschleuniger vor der Vernetzungsreaktion separat in die Isocyanuratverbindung eingearbeitet wurde.

Das erfindungsgemässe Vernetzungsmittel stellt man vorzugsweise her, indem man eine Cyclocarbonatgruppen enthaltenden Isocyanuratverbindung in einem geeigneten Lösungsmittel auflöst, darin mindestens einen Beschleuniger löst oder dispergiert und anschliessend das Lösungsmittel wieder entfernt.

In diesem Sinne betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemässen Vernetzungsmittels, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Cyclocarbonatgruppen enthaltenden Isocyanuratverbindung in einem geeigneten Lösungsmittel auflöst, darin mindestens einen Beschleuniger löst oder dispergiert und

2299-90

anschliessend das Lösungsmittel wieder entfernt. Die Erfindung betrifft auch die derart hergestellten, bzw. die derart erhältlichen, Vernetzungsmittel.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung des erfindungsgemässen Vernetzungsmittels als Härter in thermisch härtbaren carboxylhaltigen Polymeren, insbesondere carboxylterminierte Polyester, carboxylhaltige Acrylat- und/oder Methacrylatpolymere, enthaltenden Systemen, vorzugsweise in thermisch härtbaren Lacken und insbesondere in thermisch härtbaren Pulverlacken.

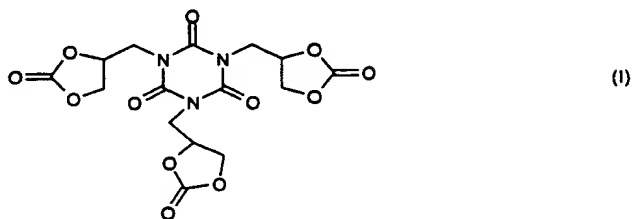
Die vorliegende Erfindung betrifft auch thermisch härtbare Systeme, insbesondere Lacke, vorzugsweise Pulverlacke, enthaltend (i) mindestens ein carboxylhaltiges Polymer, insbesondere einen carboxylterminierten Polyester und/oder ein carboxylhaltiges Acrylat- und/oder Methacrylatpolymer, als Bindemittel, (ii) ein erfindungsgemässes Vernetzungsmittel, (iii) gegebenenfalls eine oder mehrere Glycidylverbindungen und mindestens einen Beschleuniger für die Vernetzungsreaktion dieser Glycidylverbindung oder Glycidylverbindungen mit dem carboxylhaltigen Polymeren sowie (iv) an sich übliche weitere Additive.

Die im Vernetzungsmittel enthaltenen Cyclocarbonatgruppen können hergestellt werden, indem man die entsprechende Glycidylgruppen enthaltende Isocyanuratverbindung mit Kohlenstoffdioxid in Gegenwart eines Katalysators, vorzugsweise einer basischen Verbindung, umsetzt, wobei sich ein Teil oder alle der im Molekül vorhandenen Glycidylgruppen in die Cyclocarbonatgruppe umwandeln. Die Cyclocarbonatgruppe gibt dann in der Vernetzungsreaktion mit der Carboxylgruppe, das heisst im Härtungsvorgang, das in der Synthese aufgenommene Kohlenstoffdioxid wieder ab. Die Herstellung der Cyclocarbonatgruppe aus der Glycidylgruppe ist an sich bekannt und beispielsweise in der eingangs zitierten WO 97/24408, Seiten 6 und 7 mit weiteren Quellenangaben beschrieben.

Die Cyclocarbonatgruppen enthaltenden Isocyanuratverbindungen, welche gemäss der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, haben vorzugsweise einen Schmelzpunkt von mindestens 120°C, insbesondere von mindestens 130°C und besonders vorzugsweise von mindestens 140°C und sind in der Regel im Bindemittel schwer löslich bis unlöslich, das heisst die Löslichkeit liegt unter 20 Gramm und oft unter 10m Gramm Isocyanuratverbindung pro 100 Gramm Bindemittel.

2023-09-08

Vorzugsweise stellt die Cyclocarbonatgruppen enthaltende Isocyanuratverbindung ein tris(2-Oxo-1,3-dioxolanyl-4-methyl)isocyanurat dar, entsprechend der folgenden Formel (I):



Die Verbindung der Formel (I) ist in ihrer meist bevorzugten Form angegeben. Es ist auch möglich, dass man analog zur Verbindung der Formel (I) eine Verbindung einsetzt, welche nur eine einzige oder zwei Cyclocarbonatgruppen aufweist und die verbleibenden Gruppen als Glycidylreste vorliegen. Vorzugsweise enthält die Verbindung der Formel (I) höchstens 35 Mol-% an Epoxidgruppen, vorzugsweise nicht mehr als 5 Mol-%.

Das erfindungsgemässe Vernetzungsmittel, welches mindestens einen Beschleuniger enthält, stellt man vorzugsweise her, indem man eine Cyclocarbonatgruppen enthaltenden Isocyanuratverbindung in einem geeigneten Lösungsmittel auflöst, darin mindestens einen Beschleuniger löst oder dispergiert und anschliessend das Lösungsmittel wieder entfernt. Als Lösungsmittel können geeignete anorganische und organische Lösungsmittel verwendet werden, wie beispielsweise Lactone, Dimethylsulphoxid, amidische Lösungsmittel wie beispielsweise N-Methylpyrrolidon oder Dimethylformamid. Ein bevorzugtes Lösungsmittel ist γ -Butyrolacton.

Um eine genügende Vernetzungsreaktion zu erzielen, enthält das erfindungsgemässe Vernetzungsmittel den Katalysator in einer Menge von 0.01 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0.1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, und vorzugsweise in einer Konzentration von 5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Cyclocarbonatgruppen enthaltenden Isocyanuratverbindung.

Das erfindungsgemässe Vernetzungsmittel, beispielsweise die Verbindung tris(2-Oxo-1,3-dioxolanyl-4-methyl)isocyanurat, in welche beispielsweise ein Ethyltriphenylphosphoniumbromid in einer Konzentration von 0.01 bis 20 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht der Cyclocarbonatgruppen enthaltenden Isocyanuratverbindung) eingearbeitet wurde,

21873-00

verwendet man in Konzentrationen von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in Konzentrationen von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe des Gewichts von Vernetzungsmittel und Bindemittel.

Vorzugsweise enthält das härtbare System neben dem erfindungsgemässen Vernetzungsmittel auch mindestens eine vernetzend wirkende Glycidylverbindung. Das Gewichtsverhältnis der Menge des erfindungsgemässen Vernetzungsmittels einerseits (berechnet auf das Gewicht der darin enthaltenen Cyclocarbonatgruppen enthaltenden Isocyanuratverbindung bzw. Isocyanuratverbindungen) zur Menge der vernetzend wirkenden Glycidylverbindung bzw. Glycidylverbindungen andererseits, beträgt vorzugsweise von 0.1 bis 2.0, vorzugsweise von 0.1 bis 1.0. Insbesondere bevorzugt ist ein Verhältnis von 0.2 bis 0.5. Dabei wird die vernetzend wirkende Glycidylverbindung der härtbaren Zusammensetzung separat zugesetzt, ebenso wie der dazugehörige Beschleuniger, welcher der Zusammensetzung separat zugesetzt wird. Die Art und Menge des separat zugesetzten Beschleunigers wird auf die Art und Menge der separat zugesetzten Glycidylverbindung abgestimmt bzw. berechnet. Dabei werden für die Glycidylverbindungen vorzugsweise Beschleuniger in an sich bekannten Konzentrationen eingesetzt, welche für übliche thermisch härtbare Systeme auf der Basis von carboxyl-terminierten Polyestern und Glycidylverbindungen verwendet werden.

Erfindungsgemäss wird also vorzugsweise einerseits ein Beschleuniger eingesetzt, der selektiv vorwiegend oder ausschliesslich auf die Cyclocarbonatgruppen enthaltende Isocyanuratverbindung einwirkt, wobei der entsprechende Beschleuniger zu diesem Zweck in die Isocyanuratverbindung vor der Vernetzungsreaktion separat eingearbeitet wird. Andererseits wird der härtbaren Zusammensetzung auch ein Beschleuniger zugesetzt, welcher vorwiegend und vorzugsweise selektiv auf die Glycidylverbindung einwirkt.

Beispiele für geeignete Beschleuniger (Katalysatoren), welche die Vernetzungsreaktion der Cyclocarbonatgruppen enthaltenden Isocyanuratverbindungen mit dem carboxylhaltigen Polymeren, bzw. die Abspaltung von Kohlenstoffdioxid während der entsprechenden Vernetzung, beschleunigen, sind insbesondere als Lewis-Säuren und Lewis-Basen wirkende Verbindungen und gewisse anorganische Salze und deren Hydrate. Entsprechende Beispiele sind FeSO_4 , NaHSO_4 , CeSO_4 , H_3PO_4 , ZnCl_2 , Na_2CO_3 , Phosphonsäure, p-Toluol-sulphonsäure und Dimethyl-sulphonsäure. Bevorzugt sind

2009/00

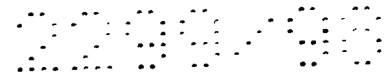
Ammoniumsalze und/oder Phosphoniumsalze. Beispiele sind quaternäre Ammoniumsalze wie Tetraalkylammoniumhalogenide, aryl- und alkylsubstituierte Ammoniumhalogenide, wie Tetramethyl-ammoniumbromid, Trimethyl-benzyl-ammoniumhydroxid, 2-Hydroxypyridin, Trimethyl-benzyl-ammonium-methoxid, Phenyl-trimethyl-ammoniumchlorid, Phenyl-trimethyl-ammoniumbromid, Phenyl-trimethyl-ammoniumhydroxid, Phenyl-trimethyl-ammoniumiodid, Phenyl-trimethyl-ammoniumtribromid, das Natriumsalz von Phosphocholin-chlorid, Stearyl-ammoniumbromid, Tetra-n-amyl-ammoniumiodid, Tetra-n-butyl-ammoniumbromid, Tetra-n-butyl-ammoniumhydroxid, Tetra-n-butyl-ammoniumphosphat, Tetra-n-decyl-ammoniumtrichlorid, Tetraethyl-ammoniumhydroxid, Tetraethyl-ammonium-tetrafluoroborat, Tetramethylguanidin, Acetylcholin-bromid, Alkyl-dimethylbenzyl-ammoniumchlorid, Benzylcholinbromid, Benzyl-n-butyl-ammoniumbromid, Bis-(tetra-n-butylammonium)-dichromat, Trimethyl-vinyl-ammoniumbromide; Phosphoniumsalze wie beispielsweise Ethyltriphenylphosphoniumbromid, DBU (1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene(1,5-5), Tetramethylammoniumchlorid (TMAC), Allyltriphenyl-phosphoniumchlorid, Benzyltriphenylphosphoniumchlorid, Bromomethyltriphenyl-phosphoniumbromide, 2-Dimethylaminoethyl-triphenylphosphoniumbromid, Ethoxycarbonylphosphoniumbromid, n-Heptyltriphenylphosphoniumbromid, Methyltriphenylphosphoniumbromid, Tetrakis-(hydroxymethyl)phosphoniumsulphat und Tetraphenylphosphoniumbromid. Bevorzugt sind Phosphoniumsalze, insbesondere die genannten Phosphoniumhalogenide. Besonders bevorzugt ist Ethyltriphenylphosphoniumbromid.

Vorzugsweise enthält das härtbare System, wie bereits erwähnt, neben dem erfindungsgemässen Vernetzungsmittel auch mindestens eine vernetzend wirkende Glycidylverbindung. Bevorzugt sind vernetzend wirkende Glycidylverbindungen, welche mindestens zwei 1,2-Epoxidgruppen im Molekül enthalten und auch als Polyglycidylverbindung(en) bezeichnet werden können. Vorzugsweise verwendet man ein Gemisch von Polyglycidylverbindungen, beispielsweise ein Gemisch von Diglycidyl- und Triglycidylverbindungen. Solche Verbindungen sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. In der Regel kann aus den bekannten Glycidylverbindungen eine geeignete Auswahl getroffen werden, was für den Fachmann ein Optimierungsproblem darstellt.

Bevorzugt werden in der vorliegenden Erfindung Glycidylverbindungen verwendet, wie solche beispielsweise in EP-A-0 297 030, EP-A-0 356 391, EP-A-0 462 053, EP-A-0 506 617 und EP-A-0 536 085 beschrieben sind. Diese umfassen Verbindungen, die unsubsti-

tuerte Glycidylgruppen und/oder mit Methylgruppen substituierte Glycidylgruppen aufweisen. Die Glycidylverbindungen haben vorzugsweise ein Molekulargewicht zwischen 200 und 1200, insbesondere zwischen 200 und 1000 und können fest oder flüssig sein. Ihr Epoxidgehalt beträgt vorzugsweise mindestens drei Äquivalente pro Kilogramm der Verbindung, vorzugsweise mindestens vier Äquivalente pro Kilogramm und insbesondere mindestens fünf Äquivalente pro Kilogramm. Bevorzugt sind Glycidylverbindungen, die Glycidylether- und/oder Glycidylestergruppen aufweisen. Eine Glycidylverbindung kann dabei auch beide Arten von Glycidylgruppen enthalten, wie z.B. 4-Glycidyloxybenzoesäureglycidylester. Bevorzugt sind Polyglycidylester mit 1-4 Glycidylestergruppen, insbesondere Diglycidylester und/oder Triglycidylester.

Die bevorzugten Diglycidylester leiten sich vorzugsweise von aromatischen, araliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen, heterocyclisch-aliphatischen oder heterocyclisch-aromatischen Dicarbonsäuren mit 6 bis 20, insbesondere 6 bis 12 Ringkohlenstoffatomen oder von aliphatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen ab. Verbindungen dieses Typs sind allgemein bekannt und z.B. auch im U.S. Patent US-A-3,859,314 oder in der DE-A-31 26 411 beschrieben. Beispiele für geeignete Dicarbonsäuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, 2,5-Dimethylphthalsäure, 5-tert.-Butyl-isophthalsäure, Naphtalin-2,6-dicarbonsäure, Naphtalin-1,8-dicarbonsäure, Naphtalin-2,3-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Diphenyl-2,2'-dicarbonsäure, Tetrachlorphthalsäure, 2,5-Dichlorphthalsäure, ortho-, metha- oder para-Phenylen-diessigsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, 2,2,4-Trimethyladipinsäure, 2,4,4-Trimethyladipinsäure, Sebazinsäure, Azelainsäure, Fumarsäure, Maleinsäure und Verbindungen, die durch Anlagerung von Acrylnitril oder Acrylsäureester an Verbindungen mit aktivierbaren Wasserstoffatomen, wie Ketone, Stickstoffverbindungen, Dirole oder Dithiole, erhaltbaren Dicarbonsäuren, Tetrahydrophthalsäure, Methyltetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Methylhexahydrophthalsäure, Endomethylen-hexahydrophthalsäure, Hexahydroterephthalsäure, Hexahydroisophthalsäure, Thiophen-2,5-dicarbonsäure, Furan-2,5-dicarbonsäure, Furan-3,4-dicarbonsäure, Pyrazin-3,4-dicarbonsäure, unsubstituiertes oder in 5-Stellung alkylsubstituiertes 1,3-Bis-(carboxyethyl)-hydantoin, 1,1-Methylen-bis-[3-(p-glycidyloxycarbonylbenzyl)-5,5-dimethylhydantoin] sowie andere einen oder mehrere Hydantoinringe enthaltende Dicarbonsäureester und N,N'-Bis-(p-glycidyloxycarbonylbenzoyl)-isophorondiamin.

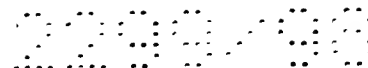


Besonders bevorzugt sind Terephthalsäurediglycidylester oder Isophthalsäurediglycidylester oder 1,4-Hexahydrophthalsäurediglycidylester oder Oxalsäurediglycidylester oder Adipinsäurediglycidylester oder Sebazinsäurediglycidylester oder Azelainsäurediglycidylester oder Bernsteinsäurediglycidylester.

Bevorzugt sind auch Glycidylester mit mindestens drei Glycidylgruppen pro Molekül z.B. Polyglycidylester mit drei oder vier Glycidylgruppen, insbesondere Trimellitsäuretriglycidylester, Trimesinsäuretriglycidylester und Pyromellitsäuretetraglycidylester. Die Herstellung der genannten Glycidylverbindungen ist an sich bekannt. Bevorzugte Glycidylverbindungen und deren Kombinationen sind beispielsweise in P.-G. Gottis, J.-A. Cotting, FATIPEC Congress (1996), 23rd (Vol.B), B216-B231 (ISSN:0430-222), "Solid solutions of glycidyl compounds as TGIC alternatives in polyester powder coatings" beschrieben.

Bevorzugt sind insbesondere Kombinationen von tris(2-oxo-1,3-dioxolanyl-4-methyl)isocyanurat mit einem Gemisch einer Diglycidylverbindung und einer Triglycidylverbindung, wie beispielsweise ein Gemisch von Diglycidylterephthalat und Trimellitsäuretriglycidylester, und diese Verbindungen im Gewichtsverhältnis Diglycidylverbindung : Triglycidylester von 4:1 bis 1:10, und vorzugsweise etwa 3 : 1 eingesetzt werden.

Die oben genannten Beschleuniger für die Reaktion der cyclischen Carbonate mit Carbonsäuren sind prinzipiell auch für die Glycidylverbindungen verwendbar. Beispiele für bevorzugte Beschleuniger, welche die Vernetzungsreaktion der Glycidylverbindungen mit dem carboxylhaltigen Polymeren beschleunigen sind jedoch Actiron® NXJ-60 (2-Propylimidazol), Actiron® NXJ-60 P (60 Gew.-% 2-Propylimidazol auf 40 Gew.-% festem Trägermaterial), Beschleuniger® DT 3126 (ein an sich bekanntes Alkylammoniumbromid), Triphenylphosphin oder Ethyltriphenylphosphoniumbromid, um eine ausreichend schnelle Härtingsreaktion auch bei relativ niedrigen Temperaturen, z.B. im Bereich von 60°C bis 160°C, zu ermöglichen. Häufig handelt es sich bei diesen Katalysatoren um ein organisches Amin oder ein Derivat einesamins, insbesondere um ein tertiäres Amin oder um ein Ammoniumsalz oder eine stickstoffhaltige heterocyclische Verbindung. Bevorzugte Katalysatoren für die Reaktion von Epoxid- mit Carboxylgruppen sind Phenylimidazol, N-Benzyl dimethylamin und 1,8-Diazabicyclo[5,4,0]-7-undecen, gegebenenfalls auf einem Trägermaterial, z.B. Silikatträgermaterial. Der Katalysator oder ein Katalysatorgemisch



wird zweckmässigerweise in einer Menge von etwa 0,1 bis 10, insbesondere von 0,5 bis 5 und insbesondere etwa 0.4 Gewichtsprozent, berechnet auf das Gewicht der Glycidylverbindung zugesetzt.

Die oben beschriebenen Komponenten finden Verwendung in thermisch härtbaren Zusammensetzungen, insbesondere in Lacken, vorzugsweise in Pulverlacken, welche als Bindemittel ein carboxylhaltiges Polymer, insbesondere einen carboxylterminierten Polyester und/oder ein carboxylhaltiges Acrylharz enthalten, welche unter Vernetzung mit dem erfindungsgemässen Vernetzungsmittel bzw. den erfindungsgemässen Vernetzungsmitteln reagieren.

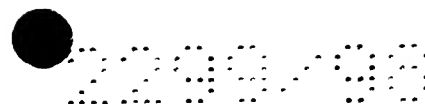
Das Acrylharz ist hierbei ein Acrylatpolymer oder ein Methacrylatpolymer, bevorzugt ein Copolymer von einem oder mehreren Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureestern, bevorzugt den entsprechenden Alkylestern mit 1 bis 18, insbesondere mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und gegebenenfalls weiteren ethylenisch ungesättigten Comonomeren und weist z.B. ein Molekulargewicht (Zahlenmittel M_n aus GPC-Messung mit Polystyroleichung) von 500 bis 30000, bevorzugt von 1000 bis 10000 auf. Es enthält weiterhin vorzugsweise 0,2 bis 6 Äquivalente freie Carboxylgruppen. Die Glasübergangstemperatur der Acrylatpolymere und Methacrylatpolymere liegt zweckmässigerweise über 20°C und beträgt bevorzugt 30 bis 100°C. Beispiele für geeignete (Meth)acrylsäureestermonomere sind Ethylacrylat, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, sowie insbesondere C_1 - C_4 -Alkylmethacrylate, wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat oder Butylmethacrylat. (Meth)acrylatderivate, die Silangruppen enthalten, können ebenfalls eingesetzt werden. Als ethylenisch ungesättigte Comonomere kommen beispielsweise Acryl- oder Methacrylnitrile sowie Vinylverbindungen in Frage. Bevorzugte Comonomere sind Vinylaromaten, insbesondere Styrol. Die oben genannten Polymere können in bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Polymerisation der in geeigneten organischen Lösungsmitteln, insbesondere in Toluol oder in Gemischen aus 1-Methoxy-2-propanol, 1-Methoxy-2-propylacetat und Methylisobutylketon (beispielsweise im Gewichtsverhältnis von 70/20/10), gelösten Monomeren in Gegenwart eines geeigneten Initiators, wie z.B. Dicumylperoxid, und eines Kettenübertragungsreagenzes, wie Thioglycolsäure. Sie können auch in Masse polymerisiert werden.

Die Carboxylgruppen enthaltenden Polyesterpolymere weisen bevorzugt eine Säurezahl (angegeben in mg KOH/g Polyester) von 10 bis 100 und ein Molekulargewicht

(Zahlenmittel M_n) von 2000 bis 10000 auf. Das Verhältnis M_w (Gewichtsmittel des Molekulargewichts) zu M_n liegt bei diesen Polyestern im allgemeinen zwischen 2 und 10. Die Polyester sind zweckmässigerweise bei Raumtemperatur fest und haben bevorzugt eine Glasübergangstemperatur von 35 bis 120°C, vorzugsweise von 40 bis 80°C. Sie sind Kondensationsprodukte von Polyolen mit Dicarbonsäuren und gegebenenfalls polyfunktionellen Carbonsäuren oder den entsprechenden Carbonsäureanhydriden. Geeignete Polyole sind beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, die Propylenglycole, Butylenglycole, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Neopentylglycol, Isopentylglycol, 1,6 Hexandiol, Glycerin, Hexantriol, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Erythrit, Pentaerythrit, Cyclohexandiol oder 1,4-Dimethylolcyclohexan. Als Dicarbonsäuren geeignet sind z.B. Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, Methylphthalsäuren, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Methyltetrahydrophthalsäuren, z.B. 4-Methyltetrahydrophthalsäure, Cyclohexandicarbonsäuren, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandicarbonsäure, Fumarsäure, Maleinsäure oder 4,4'-Diphenyldicarbonsäure usw. Geeignete Tricarbonsäuren sind z.B. aliphatische Tricarbonsäuren, wie 1,2,3-Propantricarbonsäure, aromatische Tricarbonsäuren, wie Trimesinsäure, Trimellitsäure und Hemimellitsäure oder von cycloaliphatischen Tricarbonsäuren, wie 6-Methyl-cyclohex-4-en-1,2,3-tricarbonsäure. Geeignete Tetracarbonsäuren sind z.B. Pyromellitsäure oder Benzophenon-3,3',4,4'-tetracarbonsäure. Häufig basieren kommerziell verfügbare Polyester auf Neopentylglycol und/oder Trimethylolpropan als wesentliche alkoholische Bestandteile sowie auf Adipinsäure und/oder Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und/oder Trimellitsäure als wesentliche Säurekomponenten.

Die erfindungsgemässen härtbaren Zusammensetzungen können ferner weitere übliche Zusatzstoffe enthalten, wie beispielsweise Lichtschutzmittel, Farbstoffe, Pigmente, z.B. Titandioxid, Entgasungsmittel, z.B. Benzoin, Haftmittel, Thixotropiermittel und/oder Verlaufsmittel. Die erfindungsgemässen härtbaren Zusammensetzungen können auch ein geeignetes inertes Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch enthalten, z.B. ein Xylol, Butylacetat, Isobutanol, 1-Methoxy-2-propanol, 1-Methoxy-2-propylacetat oder Methylisobutylketon (MIBK).

Die erfindungsgemässen härtbaren Zusammensetzungen können auf den für härtbare Epoxidharzzusammensetzungen üblichen Gebieten der Technik eingesetzt werden, insbesondere für Lacke, vorzugsweise für Pulverlacke. Pulverlacke können durch



einfaches Mischen der Bestandteile, z.B. in einer Kugelmühle, hergestellt werden. (Eine andere und mehr bevorzugte Möglichkeit besteht darin, dass man die Bestandteile zusammen aufschmilzt, vermischt und homogenisiert, vorzugsweise in einem Extruder, wie z.B. einem Buss-Kokneter, die Masse abkühlt und zerkleinert. Die Pulverlackmischungen weisen vorzugsweise eine mittlere Partikelgrösse im Bereich von 0,015 bis 500 μm , insbesondere von 5 bis 100 μm , auf.

Die Pulverlacke werden je nach Applikation auf dem zu beschichteten Gegenstand bei einer Temperatur von mindestens 100°C, vorzugsweise 150°C bis 250°C, gehärtet. Für die Härtung sind im allgemeinen etwa 5 bis 60 Minuten erforderlich. Zur Beschichtung geeignet sind alle Materialien, die bei den zur Härtung erforderlichen Temperaturen stabil sind, insbesondere Metalle und Keramik.

Insbesondere bei Verwendung von Polyestern, die zu 50 Gew.-%, insbesondere zu 90 Gew.-% und mehr, aus Neopentandiol und aromatischen oder cycloaliphatischen Dicarbonsäuren, insbesondere Terephthalsäure, als Baueinheiten bestehen und z.B. als Crylcoat®-Typen (UCB) oder unter Bezeichnungen wie Uralac® (DSM), Alftalat® (Vianova) oder Grilesta® (EMS) im Handel sind, werden Pulverlacke erhalten, die witterungsstabile, für Aussenanstriche geeignete und besonders flexible Beschichtungen ergeben, was sowohl für plötzliche als auch für andauernde mechanische Belastung zutrifft.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Figur 1 zeigt einen Vergleich zwischen der Kohlenstoffdioxid-Abspaltung bei (i) der separaten Verwendung von tris(2-Oxo-1,3-dioxolanyl-4-methyl)isocyanurat und Etyltriphenylphosphoniumbromid gemäss der Formulierung C und (ii) derjenigen bei der Verwendung der erfindungsgemässen Formulierung D.

Beispiel 1 (Herstellung eines Vernetzungsmittels (tris[2-Oxo-1,3-dioxolanyl-4-methyl]isocyanurat) welches den Beschleuniger (Etyltriphenylphosphoniumbromid, ETPPBr) in gelöster Form enthält)

20 Teile tris(2-Oxo-1,3-dioxolanyl-4-methyl)isocyanurat (TGIC- CO_2), hergestellt gemäss der WO 9724408, werden in 200 Teilen γ -Butyrolacton (Fluka 20741) bei 130°C unter Rühren gelöst. Danach werden 1 Teil Etyltriphenylphosphoniumbromid (Chemconserve CV, P.O.B. 566, 2280 AN Rijswijk, Holland) entsprechend einer Beschleuniger-

konzentration von 5 Gew.-%, zugegeben und bei derselben Temperatur bis zur vollständigen Lösung gerührt. Die so erhaltene Lösung wird am Rotationsverdampfer zur Trockene eingeeengt, worauf das Produkt, d.i. ein erfindungsgemässes Vernetzungsmittel, als feines Pulver erhalten wird.

Beispiel 2 (Einsatz des Produktes aus Beispiel 1 als Vernetzungsmittel für Pulverlacke auf Basis von Polyestern)

a) Die in Tabelle 1 unter Formulierung F angegebenen Stoffe werden in den angegebenen Mengen in einem Mischer gemischt, wobei, wie aus Tabelle 1 ersichtlich, 2.33 Gew.-% des in Beispiel 1 hergestellten erfindungsgemässen Vernetzungsmittel verwendet werden. Die Mischung wird zweimal bei 90°C in einem Zweisechneckenextruder (Prism TSE 16 PC) zwecks Homogenisierung extrudiert. Das abgekühlte Extrudat wird in einer Ultrazentrifugalmühle (Retsch ZSM 1000) zu einer mittleren Partikelgrösse von ca. 40 µm gemahlen. Partikel grösser als 100 µm werden abgesiebt. Die Gelierzeit des Pulverlackes bei 180°C (gemäss ISO-Norm 8130) beträgt 240 Sekunden. Der Pulverlack wird elektrostatisch auf Prüfbleche (Q-Panel der Firma Q-Panel) aufgesprüht. Die entsprechenden Einbrennbedingungen und Schichtdicken sowie die erhaltenen Eigenschaften der Überzüge sind in Tabelle 2, unter F, angegeben. Weitere Eigenschaften sind in Tabelle 3 festgehalten.

b) Die in Tabelle 1 aufgelisteten Pulverlack-Formulierungen B, D, E und G wurden analog zu Beispiel 1a) hergestellt. Ebenso sind die verwendeten Einbrennbedingungen und Schichtdicken Eigenschaften der Überzüge in Tabelle 2, jeweils entsprechend unter B, D, E, und G angegeben. Weitere Eigenschaften sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

Das in Beispiel 2 angegebene Verfahren wird (i) mit der Formulierung C und (ii) mit der Formulierung A, jeweils gemäss Tabelle 1 wiederholt, wobei tris(2-Oxo-1,3-dioxolanyl-4-methyl)isocyanurat und Etyltriphenylphosphoniumbromid separat der Formulierung zugesetzt werden. Die entsprechenden Einbrennbedingungen und Schichtdicken sowie die erhaltenen Eigenschaften der Überzüge sind in Tabelle 2, unter C, resp. A, angegeben. Weitere Eigenschaften sind in Tabelle 3 festgehalten. Es zeigt sich, dass die Überzüge der Formulierungen C und A, welche gemäss diesem Beispiel 3 erhalten wurden, in ihren

Eigenschaften den Überzügen der Formulierung F resp. B aus Beispiel 2a) deutlich unterlegen sind. Analoge Vergleichsdaten wurden für die Überzüge D, E und G erhalten, wenn im Vergleichstest tris(2-Oxo-1,3-dioxolanyl-4-methyl)isocyanurat und Etyltriphenylphosphoniumbromid separat der Formulierung zugesetzt wurden.

Tabelle 1 (Pulverlack-Formulierungen)

Formulierung [Gew.-%]	A	B	C	D	E	F	G
Polyester %	CC 801 ¹⁾ 61.73	CC 801 ¹⁾ 61.73	CC 801 ¹⁾ 60.66	CC 801 ¹⁾ 86.74	CC 801 ¹⁾ 60.60	CC 801 ¹⁾ 60.67	CC 801 ¹⁾ 86.89
PT 910 ²⁾ , %, 3 mm Schichtd.	---	---	4.94	7.07	4.94	4.94	7.08
TGIC-CO ₂ %	5.63	---	2.21	---	---	---	---
TGIC-CO ₂ mit ETPPBr, %	---	5.64 5% Kat.	---	3.49 10% Kat.	2.44 10% Kat.	2.33 5% Kat.	3.33 5% Kat.
ETPPBr %	0.28	---	0.12	---	---	---	---
Benzoin %	1.07	1.07	1.05	1.50	1.05	1.05	1.50
Resiflow PV 88 ³⁾ %	0.86	0.86	0.84	1.20	0.84	0.84	1.20
TiO ₂ [Kronos 2160] ⁴⁾ , %	30.70	30.70	30.17	---	30.14	30.18	---

1) Crylcoat® der UCB, Belgien;

2) Ciba Specialty Chemicals, Schweiz, Gemisch von Diglycidylterephthalat und Trimellit-säuretriglycidylester gemäss P.-G. Gottis, J.-A. Cotting, FATIPEC Congress (1996), 23rd (Vol.B), B216-B231 (ISSN:0430-222)³⁾;

3) Verlaufshilfsmittel, Worlée

4) Gemäss Kronos Information vom 13.05.94 zu Kronos® 2160

TGIC-CO₂ = tris(2-Oxo-1,3-dioxolanyl-4-methyl)isocyanurat ;

ETPPBr = Etyltriphenylphosphoniumbromid

Tabelle 2 (Eigenschaften der Überzüge)

	A	B	C	D	E	F	G
Gelierzzeit bei 180°C	> 600 s	> 600 s	110 s	80 s	90 s	240 sec	140 s
Aushärtung	15 min. / 200°C	15 min. / 200°C	15 min. / 200°C	10 min. / 200°C	10 min. / 200°C	15 min. / 200°C	15 min. / 200°C
Schichtdicke [µm]	57	54	59	61	68	67	64
Substrat	Q-Panel	Q-Panel	Q-Panel	Q-Panel	Q-Panel	Q-Panel	Q-Panel
Glanz 60°	89	98	88	98	86	96	104
Gelbwert Yi	6.7	3.4	5.2	---	2.8	3.7	---
Verlauf [Note]	6	4	12	12	12	10	10
Rev. Impact [kg. cm]	<5	<5	40	>160	>140	>160	>160
Acetontest, 1 min. [Note]	5	5	3	3	2	3	3
Aspekt	voller Blasen	keine Blasen	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.

Yi = Yellowing Index

Tabelle 3 (Aushärtung bei unterschiedlichen Einbrenntemperaturen)

Formulierung C:	15 min./160°C	15 min./180°C	15 min./200°C
Rev. Impact [kg.cm]	<5	5	40
Acetontest	3	3	3

Formulierung D:	10 min./160°C	10 min./180°C	10 min./200°C
Rev. Impact [kg.cm]	>160	>160	>160
Acetontest	3	3	3

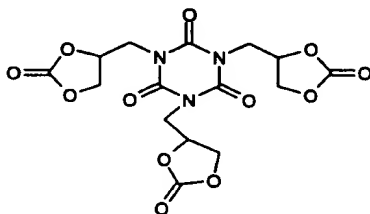
Formulierung E:	10 min./160°C	10 min./180°C	10 min./200°C
Rev. Impact [kg.cm]	<5	20	>140
Acetontest	3	2	2

Formulierung F:	15 min./160°C	15 min./180°C	15 min./200°C
Rev. Impact [kg.cm]	<5	30	>160
Acetontest	3	3	3

Formulierung G:	15 min./160°C	15 min./180°C	15 min./200°C
Rev. Impact [kg.cm]	15	>160	>160
Acetontest	3	3	3

Patentansprüche

1. Vernetzungsmittel für thermisch härtbare carboxylhaltige Polymere, insbesondere carboxylterminierte Polyester, carboxylhaltige Acrylat- und/oder Methacrylatpolymere, enthaltende Systeme, wobei dieses Vernetzungsmittel mindestens aus einer Cyclocarbonatgruppen enthaltenden Isocyanuratverbindung besteht, dadurch gekennzeichnet, dass diese Cyclocarbonatgruppen enthaltende Isocyanuratverbindung mindestens einen Beschleuniger in gelöster oder dispergierter Form enthält, welcher vor der Vernetzungsreaktion separat in die Isocyanuratverbindung eingearbeitet wurde.
2. Vernetzungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Cyclocarbonatgruppen enthaltende Isocyanuratverbindung einen Schmelzpunkt von mindestens 120°C, vorzugsweise mindestens 130°C und vorzugsweise mindestens 140°C aufweist.
3. Vernetzungsmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Cyclocarbonatgruppen enthaltende Isocyanuratverbindung ein tris(2-Oxo-1,3-dioxolanyl-4-methyl)isocyanurat der Formel (I):



(I)

darstellt.

4. Vernetzungsmittel nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass die Cyclocarbonatgruppen enthaltende Isocyanuratverbindung eine Verbindung analog zur Verbindung der Formel (I) darstellt, und nur eine einzige oder zwei Cyclocarbonatgruppen aufweist und die verbleibenden Gruppen als Glycidylreste vorliegen, wobei diese analoge Verbindung vorzugsweise höchstens 35 Mol-%, und vorzugsweise nicht mehr als 5 Mol-% an Epoxidgruppen aufweist.

2000/00

5. Vernetzungsmittel nach einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass dieses den Beschleuniger in einer Menge von 0.01 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0.1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, und vorzugsweise in einer Konzentration von etwa 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Cyclocarbonatgruppen enthaltenden Isocyanuratverbindung enthält.
6. Vernetzungsmittel nach einem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass dieses einen Beschleuniger enthält, der selektiv vorwiegend oder ausschliesslich auf die Cyclocarbonatgruppen enthaltende Isocyanuratverbindung einwirkt.
7. Vernetzungsmittel nach einem der Ansprüche 1-6, dadurch gekennzeichnet, dass der Beschleuniger, welcher die Vernetzungsreaktion der Cyclocarbonatgruppen enthaltenden Isocyanuratverbindungen mit dem carboxylhaltigen Polymeren beschleunigt, eine als Lewis-Säure oder als Lewis-Base wirkende Verbindung, FeSO_4 , NaHSO_4 , CeSO_4 , H_3PO_4 , ZnCl_2 , Na_2CO_3 , Phosphonsäure, p-Toluol-sulphonsäure, Dimethyl-sulphonsäure, ein Ammoniumsalz und/oder ein Phosphoniumsalz darstellt.
8. Vernetzungsmittel nach einem der Ansprüche 1-7, dadurch gekennzeichnet, dass der Beschleuniger, welcher die Vernetzungsreaktion der Cyclocarbonatgruppen enthaltenden Isocyanuratverbindungen mit dem carboxylhaltigen Polymeren beschleunigt, ein Tetraalkylammoniumhalogenid, ein aryl- und alkylsubstituiertes Ammoniumhalogenid und/oder ein Phosphoniumsalz darstellt, vorzugsweise ein Phosphoniumhalogenid und insbesondere Ethyltriphenylphosphoniumbromid.
9. Verfahren zur Herstellung eines Vernetzungsmittels nach einem der Ansprüche 1-8, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Cyclocarbonatgruppen enthaltenden Isocyanuratverbindung in einem geeigneten Lösungsmittel auflöst, darin mindestens einen Beschleuniger löst oder dispergiert und anschliessend das Lösungsmittel wieder entfernt.
10. Das gemäss Anspruch 9 hergestellte, bzw. erhältliche, Vernetzungsmittel.
11. Verwendung des Vernetzungsmittels nach einem der Ansprüche 1-8 und 10, als Härter in thermisch härtbaren carboxylhaltigen Polymeren, insbesondere in carboxylterminierte Polyester, carboxylhaltige Acrylat- und/oder Methacrylatpolymere, enthaltenden

2200/93

Systemen, vorzugsweise in thermisch härtbaren Lacken und insbesondere in thermisch härtbaren Pulverlacken.

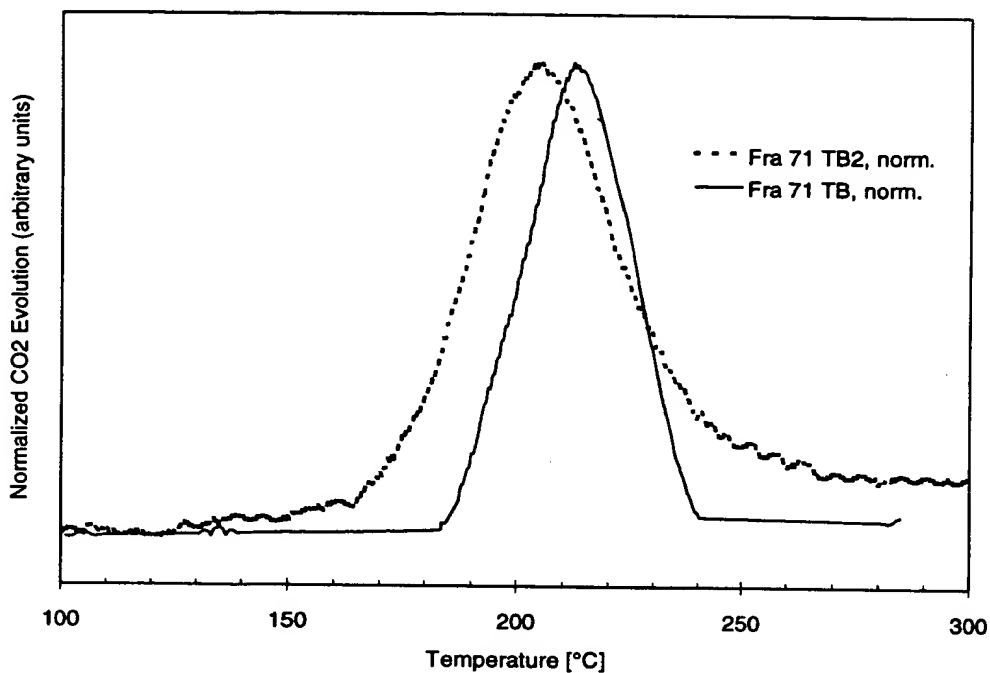
2009/09

Zusammenfassung

Vernetzungsmittel für thermisch härtbare carboxylhaltige Polymere, insbesondere carboxylterminierte Polyester, carboxylhaltige Acrylat- und/oder Methacrylatpolymere, enthaltende Systeme, wobei dieses Vernetzungsmittel mindestens aus einer Cyclocarbonatgruppen enthaltenden Isocyanuratverbindung besteht, in welche mindestens ein Beschleuniger in gelöster oder dispergierter Form vorgängig zur Vernetzungsreaktion eingearbeitet wurde, sowie thermisch härtbare Systeme, welche ein solches Vernetzungsmittel enthalten, insbesondere Lacke und Pulverlacke.

Figur 1

TG-MS Messung (Heizrate: 10°/min., Direkteinlass)



gestrichelte Linie: Formulierung D, Peak-Maximum: 203.8°C

ausgezogene Linie: Formulierung C, Peak-Maximum: 221.3°C

